

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

39.

1

TRANSLATION

(19) REPUBLIC OF FRANCE

(11) Publication N°

2 732 030

NATIONAL INSTITUTE FOR
INDUSTRIAL PROPERTY

(21) National serial N°

95 03195

PARIS

(51) Int Cl⁶ : C 09 D 127/18; B 29 C 47/54// H 01 B 3/30
7/36(C09 D 127/18, 81:00, 171:00)

(12)

FRENCH PATENT APPLICATION**A1**

(22) Application date : 03.20.95

(71) Applicant : COMPANIE PLASTIC
OMNIUM, SOCIETE ANONYME-FR

(30) Priority :

(72) Inventor : YEUNG CHORKEUNG

(43) Date application open to public
inspection : 09.27.98 Bulletin 96/39(56) List of documents cited in the
search report : See end of this
fascicle

(73) Assignee :

(60) Reference to other related
national documents :

(74) Agent : NONY

(54) Coating material based on polytetrafluoroethylene capable of being marked by
a laser.

(57) Coating material based on polytetrafluoroethylene (PTFE) containing pigments and capable of being marked by a UV laser, said material being constituted by uncured PTFE to which has been added 0.01 to 5% by weight of titanium oxide pigment.

It comprises 0.1 to 5% by weight of one or more organic polymers chosen in the group comprising arylene sulfide polymers, in particular polyphenylenesulfide (PPS), the polyarylsulfones, in particular polysulfone (PSU) and polyethersulfone (PES), the polyaryletherketones, in particular polyetherketone (PEK) and polyetheretherketone (PEEK).

The present invention relates to a coating material based on polytetrafluoroethylene (PTFE) capable of being marked by a laser.

The present invention relates more particularly to a coating material from PTFE containing pigments and capable of being marked by a UV laser, i.e. a laser which emits its radiation in the UV range.

A laser beam projected onto the surface of a coating material causes a modification in the chemical structure of the pigments in the impact zones, such that markings, notably inscriptions, appear by contrast with the areas of the surface of the material which have not been subjected to the action of the laser beam.

Such materials made from PTFE, capable of being marked by a laser, are used primarily as coatings for the surfaces of electric cables, the material thus providing an insulating function as in the case of traditional PTFE coatings and is in addition capable of receiving by laser marking inscriptions for cable identification.

The known materials of this type use essentially as pigments titanium dioxide TiO_2 .

It has been observed, firstly, that the marking contrast obtained by irradiation of these pigments with a UV laser is not satisfactory to the extent that it is most often of the order of 70% only, and secondly that modification of the chemical structure of the TiO_2 pigments is not irreversible, the contrast further decreasing after aging.

It has been observed that during aging at 260°C for 168 hours, a PTFE coating containing 2% TiO_2 had a contrast decrease of about 10%.

The present invention proposes to provide a coating material capable of being marked by a UV laser having an improved contrast quality which is stable with time.

The material of the invention is constituted from uncured PTFE to which has been added 0.01 to 5% by weight of titanium oxide pigments, and characterized by the fact that it comprises 0.1 to 5% by weight of one or more organic polymers chosen in the group comprising the arylene sulfide polymers, in particular polyphenylenesulfide (PPS), the polyarylsulfones, and in particular polysulfone (PSU) and polyethersulfone (PES), the polyaryletherketones, in particular polyetherketone (PEK) and polyetheretherketone (PEEK).

The material of the invention comprises uncured PTFE, i.e. which has never been raised to a temperature above the gel temperature also called the sintering temperature of PTFE which is of the order of 150°C (or 350°C ? illegible) .

It was surprisingly found that the addition of these organic polymers increases the contrast of markings made by a UV laser, the marking contrast reaching and often exceeding 80%.

Furthermore, these organic polymers are stable at temperatures of the order of 250°C , or even higher for some of them, such that the stability of the contrast obtained is ensured during aging to such temperatures.

If it is desired to produce coating which are slightly colored rather than white, it is possible to add 0.05 to 3% by weight of a colored pigment such as a titanate.

The coating material of the invention can be produced in the form of a tape, having the composition indicated above, by the known process of lubricated extrusion, the tape being wound on the surface, notably of an electric cable, to be marked by laser.

The lubricated extrusion process consists in mixing the composition based on the PTFE powder with a lubricant to produce a compact preform which is subjected to extrusion in a press in which a piston forces the composition through a die to form a shaped extrudate such as a flat tape or a cylindrical rod.

The extrudate is then subjected to a calendering operation between two cylinders to obtain a thin tape, and the lubricant is eliminated, notably by drying or optionally using a solvent.

If desired, the tape so obtained can be subjected to a "dedensification" step by drawing, for example by passing the tape successively over rollers which are driven at linear peripheral velocities which are in the ratio of the elongation (draw) which is desired to be given to the tape, or by subjecting the tape to the action of a tension device which places a stress on the tape corresponding to the desired deformation.

Optionally, drawing of the tape can be effected after it has been heated.

The composition of the invention can also be produced in the form of a varnish (lacquer) comprising the above described composition in an aqueous dispersion, and applied by immersion, the immersion step being followed by drying.

Once applied, the coating material is subjected to a curing operation by heating to a temperature above the sintering temperature of PTFE.

Given below are different examples of embodiments of the coating materials of the present invention.

EXAMPLE 1

Lubricated extrusion is used to produce a tape of uncured PTFE comprising 1.5% by weight of micronized PEEK and 1% TiO_2 . The white tape has a thickness of $64 \mu\text{m}$ and a density of 1.58 and is used to wrap around an electric cable.

Marking is effected with an excimer laser adjusted to an intensity of 1 J/cm^2 .

The marking contrast obtained was 82%.

The material was subjected to an aging operation in an oven at 260°C for 168 hours.

After this aging, the contrast was still 79%.

EXAMPLE 2

A tape having the same characteristics as that in example 1 was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 1% micronized PPS and 1% TiO_2 .

The marking contrast obtained was 78%.

EXAMPLE 3

A tape was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 1% micronized PEEK, 1% TiO_2 and 0.5% cobalt blue to obtain a pale blue colored tape.

The marking contrast obtained was 76%.

EXAMPLE 4

A tape was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 1% micronized PEEK, 1% TiO_2 and 0.5% cobalt titanate to obtain a pale green colored tape.

The marking contrast obtained was 80%.

EXAMPLE 5

A two-layered tape was produced by co-extrusion of a lubricated uncured PTFE containing 1% micronized PEK, and a lubricated mixture of uncured PTFE and 1% TiO_2 .

After winding this two-layered tape on a cable, such that the layer containing PEK was on the outside, the marking contrast obtained was higher than 88%.

EXAMPLE 6

A solution of PES in dichloroethane was prepared.

The PES was then precipitated by adding the PES solution drop by drop to a dispersion of TiO_2 in propanol.

The solid particles were filtered and dried.

The PES/ TiO_2 in this mixture is of the order of 1.

A tape was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 2% of the above mixture.

The marking contrast obtained was 80%.

EXAMPLE 7

PEK was dissolved in methane sulfonic acid.

The solution was added to an aqueous dispersion of PTFE containing 2% TiO_2 and 2% yellow chromium titanate.

A thin yellow film was obtained on a cable by immersion and drying.

The marking contrast obtained was 78%.

Although the invention was described with specific embodiments, it is obvious that it is not limited to these and that different variations and modifications can be effected without going outside its scope or spirit.

CLAIMS

1) Coating material based on polytetrafluoroethylene (PTFE) containing pigments and capable of being marked by a laser, said material being constituted from uncured PTFE to which has been added 0.01 to 5% by weight of titanium oxide pigments, and characterized by the fact that it comprises 0.1 to 5% by weight of one or more organic polymers chosen in the group comprising the arylene sulfide polymers, in particular polyphenylenesulfide (PPS), the polyarylsulfones, and in particular polysulfone (PSU) and polyethersulfone (PES), the polyaryletherketones, in particular polyetherketone (PEK) and polyetheretherketone (PEEK).

2) Coating material according to claim 1, characterized in that it comprises 0.05 to 3% by weight of a colored pigment, in particular a titanate.

3) Coating material according to any of the claims 1 and 2, characterized in that it is produced in the form of a tape by lubricated extrusion.

4) Coating material according to any of the claims 1 and 2, characterized in that it is produced in the form of a varnish in an aqueous dispersion.

Translation : Language Services Unit
A. Z. Fresco : 6/24/97

Republic of France
National Institute
for
Industrial Property

2732030
 National serial n°
 FA 511990
 FR 9503195

PRELIMINARY SEARCH REPORT
 Established on the basis of the latest claims
 filed prior to initiation of the search

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication where appropriate of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 5)
Y	WO-A-90 08805 (RAYCHEM CORP) August 9, 1990 "page 4, line 8 to page 6, line 25; claims"	1-4	
Y	EP-A-0 367 629 (BICC PLC) May 9, 1990 "page 2, line 20 - line 22; claims, examples"	1-4	
A	US-A-5 320 769 (NISHII MASANOBU ET AL) June 14 1994 "claims; examples 7, 28"	1	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. ⁵)
			CO8K CO8L CO9D H01B
The present report has been drawn up for all claims			
Date of completion of search December 8, 1995		Examiner DE LOS ARCOS, E	
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 732 030

⑫ N° d'enregistrement national :

95 03195

⑬ Int Cl⁶ : C 09 D 127/18, B 29 C 47/54/H 01 B 3/30, 7/36(C 09 D 127/18, 81:00, 171:00)

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 20.03.95.

⑯ Priorité :

⑰ Demandeur(s) : COMPAGNIE PLASTIC OMNIUM
SOCIÉTÉ ANONYME — FR.

⑱ Inventeur(s) : YEUNG CHOR KEUNG.

⑲ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 27.09.96 Bulletin 96/39.

⑳ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

㉑ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

㉒ Titulaire(s) :

㉓ Mandataire : NONY.

㉔ **MATÉRIAU DE REVÊTEMENT À BASE DE POLYTÉTRAFLUOROÉTHYLENE APTE AU MARQUAGE PAR LASER.**

㉕ Matériau de revêtement à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant des pigments et apte au marquage par un laser UV, ledit matériau étant constitué de PTFE cru additionné de 0,01 à 5% en poids de pigments d'oxyde de titane.

Il comprend de 0,1 à 5% en poids d'un ou plusieurs polymères organiques choisis dans le groupe comportant les polymères de sulfure d'arylène, en particulier le sulfure de polyphénylène (PPS), les polyarylsulfones, en particulier le polysulfone (PSU) et le polyéthersulfone (PES), et les polyaryléthercétones, en particulier la polyéthercétone (PEK) et la polyéthéréthercétone (PEEK).

FR 2 732 030 - A1



La présente invention est relative à un matériau de revêtement à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) apte au marquage par laser.

La présente invention est plus particulièrement relative à un matériau de revêtement en PTFE contenant des pigments et apte au marquage par un laser UV, c'est-à-dire un laser émettant son rayonnement dans le domaine ultra-violet.

Un faisceau laser projeté à la surface du matériau de revêtement provoque une modification de la structure chimique des pigments dans les zones d'impact, de telle sorte que des marquages, notamment des inscriptions, apparaissent par contraste avec les zones de la surface du matériau n'ayant pas été soumises à l'action du faisceau laser.

De tels matériaux en PTFE, aptes au marquage par laser, sont utilisés principalement comme revêtements de surface de câbles électriques. Le matériau assure dans ce cas une fonction d'isolation comme les revêtements en PTFE traditionnels et est en outre apte à recevoir par marquage laser des inscriptions d'identification du câble.

Les matériaux connus de ce type utilisent essentiellement comme pigments du dioxyde de titane TiO_2 .

On constate cependant d'une part que le contraste de marquage obtenu par l'irradiation de ces pigments par un laser UV n'est pas satisfaisant dans la mesure où il est le plus souvent de l'ordre de 70% seulement, et d'autre part que la modification de structure chimique des pigments de TiO_2 n'est pas irréversible, le contraste diminuant encore lors du vieillissement.

On a ainsi constaté lors d'un vieillissement à 260°C en 168 Heures, d'un revêtement en PTFE contenant 2% de TiO_2 une diminution de contraste d'environ 10%.

La présente invention se propose de fournir un matériau de revêtement apte au marquage par laser UV offrant une qualité de contraste améliorée et stable dans le temps.

Le matériau selon la présente invention est constitué de PTFE cru additionné de 0,01 à 5% en poids de pigments d'oxyde de titane, et se caractérise essentiellement par le fait qu'il comprend de 0,1 à 5% en poids d'un ou plusieurs polymères organiques choisis dans le groupe comportant les polymères de sulfure d'arylène, en particulier le sulfure de polyphénylène (PPS), les polyarylsulfones, en particulier le polysulfone (PSU) et le polyéthersulfone (PES), et les polyaryléthercétone, en particulier la polyéthercétone (PEK) et la polyétheréthercétone (PEEK).

Le matériau selon l'invention comprend du PTFE cru, c'est-à-dire n'ayant jamais été porté à une température supérieure à la température de gélification dite aussi de frittage du PTFE qui est de l'ordre de 350°C.

5 On constate que de manière surprenante l'addition de tels polymères organiques augmente le contraste du marquage réalisé à l'aide d'un laser UV, le contraste de marquage obtenu pouvant atteindre et souvent dépasser 80%.

10 De plus ces polymères organiques sont stables à des températures de l'ordre de 250°C, voire supérieures pour certains d'entre eux, de telle sorte que la stabilité du contraste obtenu est assurée lors d'un vieillissement à de telles températures.

Si l'on désire réaliser des revêtements non pas blancs mais légèrement colorés, on peut ajouter de 0,05 à 3% en poids d'un pigment coloré tel qu'un titanate.

15 Le matériau de revêtement selon la présente invention peut être réalisé sous la forme d'un ruban ayant la composition indiquée ci-dessus, par le procédé connu d'extrusion lubrifiée, le ruban étant enroulé sur la surface, notamment celle d'un câble électrique, à marquer par laser.

20 Le procédé d'extrusion lubrifiée consiste à mélanger la composition à base de poudre de PTFE avec un lubrifiant pour réaliser une préforme compacte qui est soumise à un filage à la presse dans laquelle un piston refoule la composition à travers une filière de manière à former un profilé tel qu'un ruban plat ou un jonc cylindrique.

25 Ce profilé est ensuite soumis à une opération de calandrage entre deux cylindres pour obtenir un ruban de faible épaisseur, et le lubrifiant est éliminé, notamment par séchage ou le cas échéant à l'aide d'un solvant.

30 Si on le souhaite, le ruban ainsi obtenu peut être soumis à une étape de dédensification par étirage, par exemple en faisant passer le ruban successivement sur des rouleaux entraînés à des vitesses périphériques linéaires qui sont dans le rapport de l'allongement que l'on désire donner au ruban, ou encore en soumettant le ruban à l'action d'un dispositif de tension qui exerce sur le ruban un effort correspondant à la déformation que l'on désire lui communiquer.

35 Le cas échéant, l'étirage du ruban peut s'effectuer après un chauffage de celui-ci.

Le matériau de revêtement selon l'invention peut également être réalisé sous forme de vernis comportant en dispersion aqueuse la composition indiquée précédemment, et appliqué par trempage, l'étape de trempage étant suivie d'un séchage.

Une fois appliqué le matériau de revêtement est soumis à un chauffage de cuisson à une température supérieure à la température de frittage du PTFE.

5 On va maintenant décrire ci-après différents exemples de réalisation de matériaux de revêtement selon la présente invention.

Exemple 1

On a réalisé par extrusion lubrifiée un ruban constitué de PTFE cru et comportant en poids 1,5% de PEEK micronisé et 1% de TiO_2 . Le ruban, blanc, présente une épaisseur de 64 μm et une densité de 1,58 et est
10 utilisé pour le guipage d'un câble électrique.

On réalise un marquage à l'aide d'un laser excimer réglé à une intensité de $1\text{J}/\text{cm}^2$.

On a obtenu un contraste de marquage de 82%.

15 On a ensuite réalisé une opération de vieillissement dans un four à 260°C durant 168 Heures.

On a constaté qu'après ce vieillissement le contraste était encore de 79%.

Exemple 2

On a réalisé un ruban de mêmes caractéristiques que celui de l'exemple 1 en soumettant à l'extrusion lubrifiée une composition de PTFE cru contenant 1% de PPS micronisé et 1% de TiO_2 .
20

On a obtenu un contraste de marquage de 78%.

Exemple 3

On a réalisé un ruban par extrusion lubrifiée de PTFE cru contenant 1% de PEEK micronisé, 1% de TiO_2 et 0,5% de bleu de cobalt pour obtenir un ruban de couleur bleu pâle.
25

On a obtenu un contraste de marquage de 76%.

Exemple 4

On a réalisé un ruban par extrusion lubrifiée d'un mélange de PTFE cru contenant 1% de PEEK micronisé, 1% de TiO_2 et 0,5% de titanate de cobalt pour obtenir un ruban de couleur vert pâle.
30

On a constaté un contraste de marquage de 80%.

Exemple 5

On a réalisé un ruban bicouche par co-extrusion d'un mélange lubrifié de PTFE cru à 1% de PEK micronisé et d'un mélange lubrifié de PTFE cru à 1% de TiO_2 .
35

Après avoir enroulé ce ruban bicouche sur un câble, de telle manière que la couche contenant le PEK soit présente à l'extérieur, on a constaté un contraste de marquage supérieur à 88%.

Exemple 6

On a préparé une solution de PES dans du dichloroéthane.

Le PES a ensuite été précipité en ajoutant goutte à goutte la solution de PES dans une dispersion de TiO_2 dans du propanol.

Les particules solides ont été extraites par filtration et séchées.

Le rapport en poids PES/ TiO_2 dans ce mélange est de l'ordre de 1.

On a réalisé par extrusion lubrifiée un ruban contenant du PTFE cru et 2% du mélange ci-dessus.

On a constaté un contraste de marquage de 80%.

Exemple 7

On a dissout du PEK dans de l'acide méthane sulfonique.

La solution a été ajoutée dans une dispersion aqueuse de PTFE contenant 2% de TiO_2 et 2% de titanate jaune de chrome.

On a obtenu un film mince jaune que l'on a déposé sur un câble par trempage puis séchage.

On a constaté un contraste de marquage de 78%.

Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec des modes de réalisation particuliers, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'on peut lui apporter différentes variantes et modifications sans pour autant sortir ni de son cadre ni de son esprit.

REVENDICATIONS

5 1. Matériau de revêtement à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant des pigments et apte au marquage par un laser UV, ledit matériau étant constitué de PTFE cru additionné de 0,01 à 5% en poids de pigments d'oxyde de titane, caractérisé par le fait qu'il comprend de 0,1 à 5% en poids d'un ou plusieurs polymères organiques choisis dans le groupe comportant les polymères de sulfure d'arylène, en particulier le sulfure de polyphénylène (PPS), les polyarylsulfones, en particulier le polysulfone (PSU) et le polyéthersulfone (PES), et les polyaryléthercétone, en particulier la polyéthercétone (PEK) et la polyétheréthercétone (PEEK).

10 2. Matériau de revêtement selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend de 0,05 à 3% en poids d'un pigment coloré, en particulier un titanate.

15 3. Matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous la forme d'un ruban par extrusion lubrifiée.

4. Matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous forme de vernis en dispersion aqueuse.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2732030

N° d'enregistrement
nationalFA 511990
FR 9503195

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	WO-A-90 08805 (RAYCHEM CORP) 9 Août 1990 * page 4, ligne 6 - page 6, ligne 25; revendications *	1-4
Y	EP-A-0 367 629 (BICC PLC) 9 Mai 1990 * page 2, ligne 20 - ligne 22; revendications; exemples *	1-4
A	US-A-5 320 789 (NISHII MASANOBU ET AL) 14 Juin 1994 * revendications; exemples 7,28 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		C08K C08L C09D H01B
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
8 Décembre 1995		DE LOS ARCOS, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'occurance d'un moins une revendication ou un autre plan technologique général O : divulgation non-écrite F : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... A : membre de la même famille, document correspondant</p>		